



特許願(A)

昭和 51 年 8 月 1 日
特許庁長官 審査実務課

1. 発明の名称

アソシヤンカブリュウロウマクバ
電気酸化物除去用触媒

2. 発明者

フジワシフジドウシカイギン
神奈川県横浜市北区西深澤 8-1

田畠 神

(はがき名)

3. 特許出願人

神奈川県横浜市神奈川区室町 2 番地

(592) 日産自動車株式会社

代表者 増田忠雄

4. 代理人

同上 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号
豊山ビルディング 7 階 宝殿 (581) 2241番 (代表)

(5925) 氏名 千里士杉村暁秀

(はがき名)

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-91890

⑬公開日 昭51(1976)8.12

⑫特願昭 F0-11846

⑭出願日 昭50(1975)1.30

審査請求 未請求 (全4頁)

序内整理番号

6518 4A

730F 4A

6P41 JL

⑮日本分類

13(1976)11

13(1976)11

F1 D51

⑯Int.CI²

B01J 23/761

B01J 23/76

B01D 53/34

F01N 3/14

例えば白金系金属触媒は自動車の燃料に含まれる鉛による被害が著しく、また金属酸化物は酸化物蒸気、あるいは還元酸性蒸気で用いられる場合、時間の経過と共に触媒自身がその環境により変化してしまう欠点を有する。最近これらの環境に強い触媒の代り、ペロブスカイト型の触媒構造を有する金属の複合酸化物を触媒として用いる方法が考案されている。これらの触媒は各種環境に強いという利点はあるが、電気酸化物の除去という点で未だ十分の性能を有するものはない。

本発明の目的は上記従来の触媒の欠点を無くし、電気酸化物の除去率が高く且つ寿命の長い排気ガス中の電気酸化物の除去に好適な複合酸化物触媒を提供せんとするにある。

この為本発明の触媒は次の二種式、

$L_{0.7}Rh_{0.5}Co_{0.2}Pd_{0.1}Ru_{0.4}O_3-\gamma$
(但し $\alpha + \beta = 0.2$, $0.1 \leq \alpha \leq 0.2$, $0 \leq \beta \leq 0.1$,
 $0 \leq \gamma \leq 0.4$, LはLaまたはYの単元素または複数元素、RはPdまたはBiの単元素、AはRhまたはニッケル Biの単元素または複数元素) で表わされる複合酸

特開昭51-91890(2)

着剤を用いて粗体に付着させる方法によると、生成した触媒の性能が前述の方仕で製造した触媒の性能より悪い。

粗体に触媒を構成する金属の水溶液を付着させること最初にランタンまたはイフトリウムの単独または両者を混合し、その水溶液をつくつて粗体に付着させ、焼成することにより粗体にランタンまたはイフトリウムの酸化物を形成する。しかる後他の金属の化合物の水溶液をつくり、ランタンおよび/またはイフトリウムと同様の方法で粗体に付着させて焼成することにより触媒を製造する方法は一層好ましい方法である。

本発明を次の実施例および参考例により説明する。

実施例 1

硝酸ランタン 24.239 g, 硝酸ロジウム 2.313 g, 硝酸第1鉄 2.088 g, 硝酸ニフェル 3.810 g, 硝酸コバルト 4.670 g, 塩化ペラジウム 1.420 g, 三塩化ルテニウム 2.380 g を適量の蒸留水に溶解し、攪拌かに煮沸乾固した。生成物をメノウ乳鉢にてよくす。

り流せ水素雰囲気中 550°C で 3 時間か焼した後、空気雰囲気中 570°C で 1.5 時間か焼して酸化物の粉末を得た。生産物は La_2O_3 の X 線解析図と同様の解析図を示した。

上記組成の高活性な触媒を得るために下記に述べるような調製方法を行なつた。

見掛け体積 600 ~ 650 ml のヘニカム状粗体にアルミナコーティング溶液を用いてアルミナコーティングした（アルミナコーティング溶液はアルミナ粉として刃歯粉を含むアルミナソルにアーバルミナ粉末をアルミナソルに対し重量比では~4.7 に混合したものをおよそ 1 ml で攪拌して調製した）。このアルミナコーティングされたヘニカム状粗体を 80°C で 4 時間乾燥した後空気雰囲気中 650°C で 3 時間か焼した。

硝酸ランタン 24.230 g を蒸留水 360 ml に溶解し、上記のヘニカム状粗体をランタン溶液に含浸し、乾燥後空気雰囲気中 730°C で 1.5 時間か焼してヘニカム状粗体上にランタン酸化物を得た。

次に上記始終した粗体を、蒸留水 360 ml 中に硝

酸ロジウム 2.313 g, 硝酸第1鉄 2.088 g, 硝酸ニフェル 3.810 g, 硝酸コバルト 4.670 g, 塩化ペラジウム 1.420 g, 三塩化ルテニウム 2.380 g を含有する溶液に浸漬含浸し、引きあげた後還元性ガス（堿化水素）中にしばらく放置（2.8 / ml で 2 分程度）した後、水素雰囲気中 550°C で 3 時間か焼した。この様に処理した粗体を空気雰囲気中 570°C で 1.5 時間焼成して次の組成



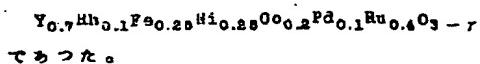
を有する触媒を得た。

実施例 2

見かけ体積 600 ~ 650 ml のセラミックスヘニカム状粗体に実施例 1 と同様にアルミナコーティング液をコーティングし、約 80°C 度で約 4 時間乾燥した後、空気雰囲気中 450°C で 3 時間か焼して粗体を得た。

次に蒸留水 360 ml に硝酸イフトリウム (2.410 g) を溶解し、上記粗体を含浸し、空気雰囲気中 730°C で 1.5 時間か焼し、イフトリウムの酸化物を得た。生成したイフトリウム酸化物をさらに蒸留水 360 ml

中性硝酸ロジウム 3.2009, 硝酸第 1 鉄 11.1879, 硝酸ニッケル 8.0389, 硝酸コバルト 6.9649, 硝化パラジウム 1.9639 および三塩化ルテニウム 11.3939 を含有する溶液に浸漬、含浸した後、硝化水素雰囲気中 (2L/min程度) にしばらくさらした。然る後水素雰囲気中 330°C で 3 時間か焼した後、空気雰囲気中 370°C で 1.5 時間焼成して触媒を得た。生成した触媒の組成は



実験例 3

見掛け年齢 600 ~ 650 年のセラミックスハニカム状粗体に実験例 1 と同様にアルミニナコーティング板をコーティングし、約 80°C で約 4 時間乾燥した後、空気雰囲気中 630°C で 3 時間か焼して粗体を得た。

次に蒸留水 360 mL に硝酸イットリウム 0.4109, 硝酸ロジウム 3.2009, 硝酸第 1 鉄 11.1879, 硝酸ニッケル 8.0389, 硝酸コバルト 6.9649, 硝化パラジウム 1.9639 および三塩化ルテニウム 11.3939 を

含有する溶液に上記粗体を浸漬、含浸し、取り出した後、硝化水素中 (2L/min) にさらし、各元素を硝化物として固定した。然る後実験例 2 と同様に処理して実験例 2 と同様の触媒を得た。

参考例

硝酸ストロンチウム $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0.99, 硝酸コバルト $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.19, 硝酸ランタン $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 7.37 を蒸留水に溶解し、その後に過剰乾固した。生成物をメノウ乳鉢ですりつぶし、空気中 660°C で 3 時間焼成した。かかる操作で得られたものを平均粒度 3 ミクロン以下に粉砕し、納着材とアルミニナゾルを混合しハニカム状粗体にコーティングしさらに常法により焼成した。生成した触媒は $\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{0.9}$ なる組成を有した。

比較例

実験例 1 および 2 と従来法で製造した従来の触媒粗成物である参考例の各触媒を、一酸化窒素 500ppm, 硝化水素 500ppmc, 一酸化炭素 1.5%, 水 10.0%, 強酸性水素からなるガスを用いて性能評価を行つた。活性能率は触媒完成時と耐久試験後

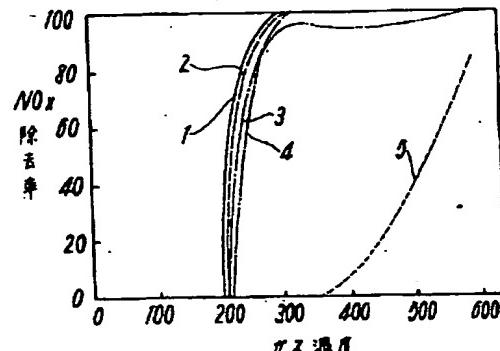
すなわち自動車のエンジンの排気管に触媒を取り付け 1 万台走行に相当する期間経過後再度性能を評価した。その結果を添付図に示す。但し参考例の触媒は活性が悪く、耐久試験は行わなかつた。

添付図面中曲線 1 および 2 はそれぞれ実験例 1 で得た触媒の初期性能および耐久後性能を示し、曲線 3 および 4 はそれぞれ実験例 2 で得た触媒の初期性能および耐久後性能を示し、曲線 5 は参考例で得た触媒の初期性能を示す。実験例 3 も実験例 1, 2 とほぼ同様の性能を示した。

この評価試験でも明らかにならかに如く、本発明の触媒は電気活性物の除去速度が良く、しかも耐久性が良好であり、排気ガス処理用触媒として極めて有用である。

4 図面の簡単な説明

添付図面は実験例 1 および 2 並びに参考例の触媒の評価試験結果を示す曲線図である。



特開昭51-91890(4)

5. 添附書類の目録

- (1) 明細書 1 頁
- (2) 図 著 1 頁
- (3) 特許請求書 1 頁
- (4) 契約書 1 頁

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

ヨコハマシカナザワク ムツラナロウ
神奈川県横浜市金沢区六浦町 6/4-9
ヨウ シヅ アツ ヒコ
木 重 哲

ヨコハマシイソブタ ナカヘイ
神奈川県横浜市磯子区中根 3-3-20
スザン ハラ ヨウ イチ ハウ
杉 村 寿 一 郎

(2) 代理人

店 所 〒100 東京都千代田区麹町3丁目2番4号
麹山ビルディング7階 電話(03)2241番(代)

(726) 氏名 斎藤士杉村興作

BEST AVAILABLE COPY